

イオン交換膜法食塩電解技術

川 嶋 信 弘

Membrane Cell Technology of Chlor-Alkali Plant

Nobuhiro KAWASAKI

Membrane cell technology has only a short history in the chlor-alkali industry. Its development was stimulated by the appearance of dimensionally stable anode in late 1960's and accelerated by the announcement of perfluorocarbon sulfonic acid membrane by du Pont in 1970.

Toyo Soda began the research and development of membranes, electrodes, cells, and brine treatment systems in 1975. Based on the actual results obtained by bench and pilot cell operations in the past ten years, two commercial scale plants are under construction at Nanyo and Sakata, respectively.

食塩電解工業におけるイオン交換膜法（以下IM法と称する）の実績は緒についたばかりである。IM法の実用化の検討は、1960年代後半に不溶性金属陽極が業界に現われ¹⁾、1970年には du Pont 社がパーフロスルホン酸膜をアメリカ化学工学会で紹介した²⁾ ことにより、弾みがついた。

当社は、1975年より膜、電極、電解槽、塩水精製、等についての本格的な研究開発を開始した。そして、1977年に4フィート^H×8フィート^Wの複極式、1981年に5フィート^H×8フィート^Wの単極式、1983年に5フィート^H×8フィート^Wの複極式のパイロット電解槽の運転開始を経て、今秋に南陽工場に6,000t-NaOH/月（電流密度3kA/m²）及び来春に東北東ソー（株）酒田工場に3,000t-NaOH/月（電流密度3kA/m²）の本プラント営業運転開始を迎える運びとなった。

当社の特徴は、膜、電極、電解槽、塩水精製等に独自の開発を行ない、総合して optimum system を完成させたことにある。

以下、当社のIM法食塩電解技術について、開発の経緯を踏まえつつその内容を紹介する。

1. 膜と電極

Fig. 1 にIM法食塩電解反応の一般的説明図を示す。カチオン交換膜により陽極室（塩水）と陰極室（カセイソーダ水溶液）とに仕切られている。陽極反応により発生した塩素はガスとなって浮上し、ナトリウムイオンNa⁺は膜中を通過して陰極室へ移動する。一方、陰極反応

により発生した水素はガスとなって浮上し、水酸基イオンOH⁻は陽極室より移動してきたNa⁺と反応する。膜の役割は、エネルギー・キャリアーであるNa⁺を通し、OH⁻を通さないところにあり、この阻止率が電流効率を決める。

〔1〕膜

高温における耐塩素性と耐アルカリ性はパーフロロカ

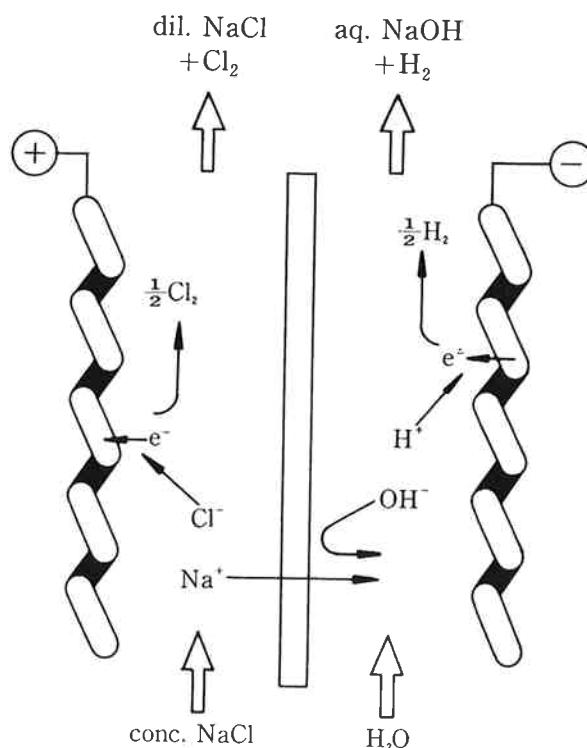


Fig. 1 IM法食塩電解反応の一般的説明図

ーボンのイオン交換膜によって達成された²⁾。当社は電気抵抗の低いスルホン酸の膜を支持層とし、その片面に薄い弱酸基層を形成させることにより、電流効率96%を達成した³⁾。

電解反応により発生したガス泡が膜面に付着することにより、膜の通電実効面積が小さくなって膜電圧を高めたり、また膜と電極との間にガス泡が滞留して見掛けの液抵抗を大きくしたりする。これは膜が弗素系故、ガス泡の接触角が大きいためであり（室温で膜/空気/水の系での接触角実測値が 85° ）、これの低下は電槽電圧の低減に寄与する。当社は、物理的処理による表面の粗面化⁴⁾、化学的処理による表面の親水化⁵⁾、等により接触角を大幅に低下することができた。

〔2〕電極

電極表面にて発生したガス泡は素速く離脱し、かつ電極と膜との間に滞留しなければ、極間距離を狭めることにより電槽電圧を低減することができる。このためには、上述の膜面処理が必要であると同時に、電極そのものの形状・寸法に工夫が必要となる。電極表面あるいはその近傍でのガス泡の滞留を小さくするには、粗なるい

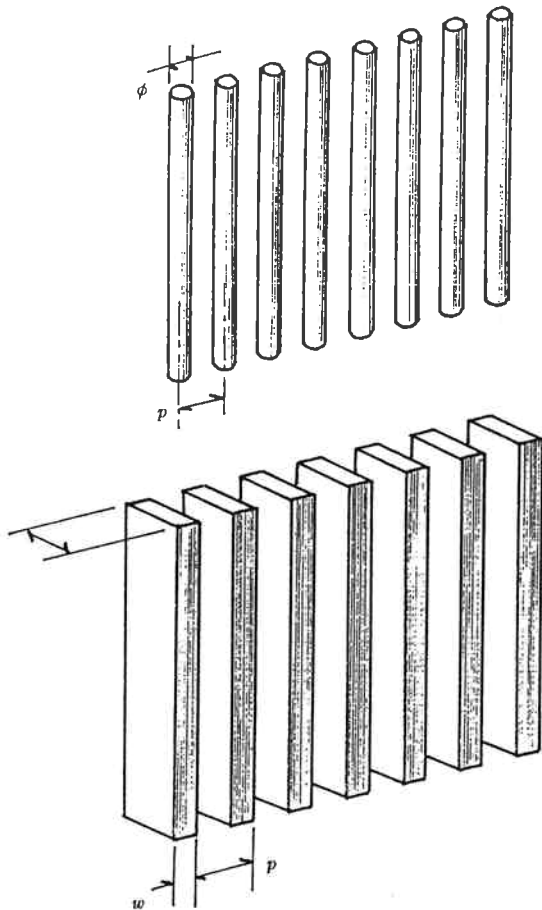
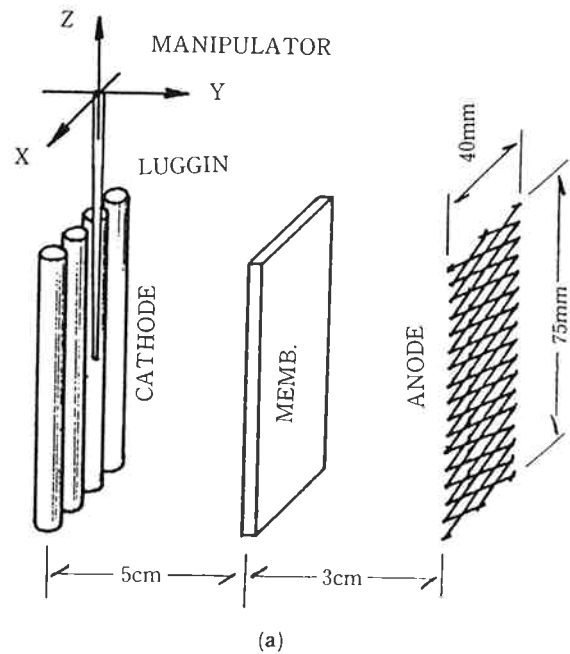


Fig. 2 モデル電極の形状一 (上) 円柱電極：直径 ϕ ，ピッチ p (下) 平板電極：厚み w ，奥行き t ，ピッチ p

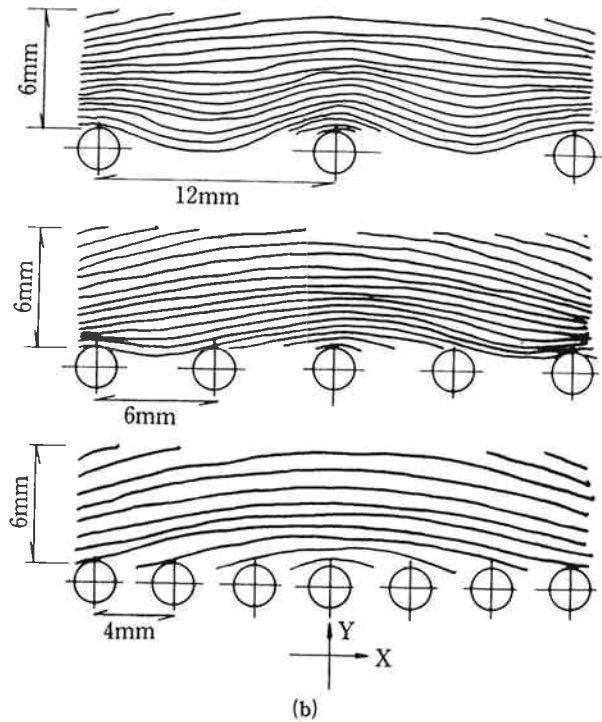


Fig. 3 電位分布測定 の例(0.1M-KBr/0.1M-KBrO₃/0.1M-KOH の混合溶液，室温，電流密度=10mA/cm² 陽極基準)
(a) 測定概要図
(b) 柱状電極 (2mm ϕ) 近傍。等電位線は 5mV 間隔

わゆる large mesh が良い。しかし、両極とも large mesh を用いると電流密度の局在化を招く。形状が単純で寸法が異なる一連の電極を製作し一円柱状の場合はその径とピッチ，平板状の場合はその厚み，奥行き及びピ

ッチー、電槽電圧と関係づけた種々のモデル実験を行なった結果、陽極は密なる fine mesh、陰極は large mesh、極間は finite、の組み合わせが工業的には最も好ましいという結論を得た⁶⁾。

Fig.2 にモデル実験に用いた電極の例を二つ、また Fig. 3 に円柱状電極の近傍における電位分布測定の一例を示す。

電槽電圧の構成要素の中に電極の過電圧がある。当社は陰極表面に活性物質をメッキすることにより水素発生の過電圧を 250mV ほど低下させた⁷⁾。

2. 電解槽

電解槽の設計に際して、その達成目標を次の三項目に分類した。

- * Good Performance
- * Easy Operation and Maintenance
- * Cheap Fabrication Cost and Long Life.

技術各論的に見れば、上記三項目の同時達成は矛盾するように見えることが多い。

〔1〕 構造

エレメント当りの通電面積を増すことは、電解槽製作費の低下をもたらす。しかし、これは濃度分布や電流密度分布の不均一を招き、更には液の給排あるいは発生ガスの抜き出しを難しくする。

濃度分布について検討した一例を紹介する。4 フィート^H × 8 フィート^W × 4 cm^D の透明プラスチック函に供水しつつかつ底部全面より 3 kA/m² 相当の微細気泡を発生させている状態に、供水を不連続に 50%-NaOH 程度の水溶液に変えた後の幅方向濃度分布の時間変化を見たのが Fig. 4 である。給電リブを模した flat bar がない場合(左)は完全混合であるが、flat bar がある場合(中、右)は若干幅方向に分布が生じていることが判

る。この幅方向の濃度分布については、flat bar すなわち供電リブの開口形状・開口率を工夫することにより解決を見た⁸⁾。

高さ方向については、発生ガス泡の上昇による攪拌効果のため、濃度や温度の不均一はほとんど見られないことを 1 m^H × 6 cm^W × 4 cm^D の電解槽にて確認した。

ガス泡が衝突により成長し、その径がバック・スペースより大きくなる前に電解槽上部に浮上してしまうか、肥大化しつつあるガス泡は浮上途中に分裂してバック・スペースより大きくなる、というような気泡径の最大値がバック・スペースを決める。Tobias の式⁹⁾、実際の観測等によりその値を 15~20mm と求めた。従って、バック・スペースはこの値より大きくした。

電解液と発生ガスとが絡んだ抜き出しに関しては、膜や電極の保護という見地から注意が必要である。すなわち、両極室の異常な内圧差やその大幅な変動を避けるように抜き出しノズルは工夫されねばならない。当社の場合は、電解槽側面上部のノズルより気液混合抜き出しを行ない内圧変動を 20mm 内に抑えることができた。

〔2〕 極式

単極式か複極式かの優位性を比較論じるのは本文の主旨でない。ただ明らかなことは、単極式の場合にはエレメント毎の電流分配が均一でないという前提に立ち、均一に近づけるには電解槽を可能な限り簡単な構造にしなければならない、ということである。複極式にはこの問題はないが、サーキットが極めて高電圧になるため、これによる漏洩電流が電気化学的腐食を引き起す。これに関しては特別な配慮が必要となる¹⁰⁾。

当社は複極式を採用した。そして、漏洩電流を極めて小さくする設備を電解槽に付帯させることにより電気化学的腐食を防止することを図った¹¹⁾。

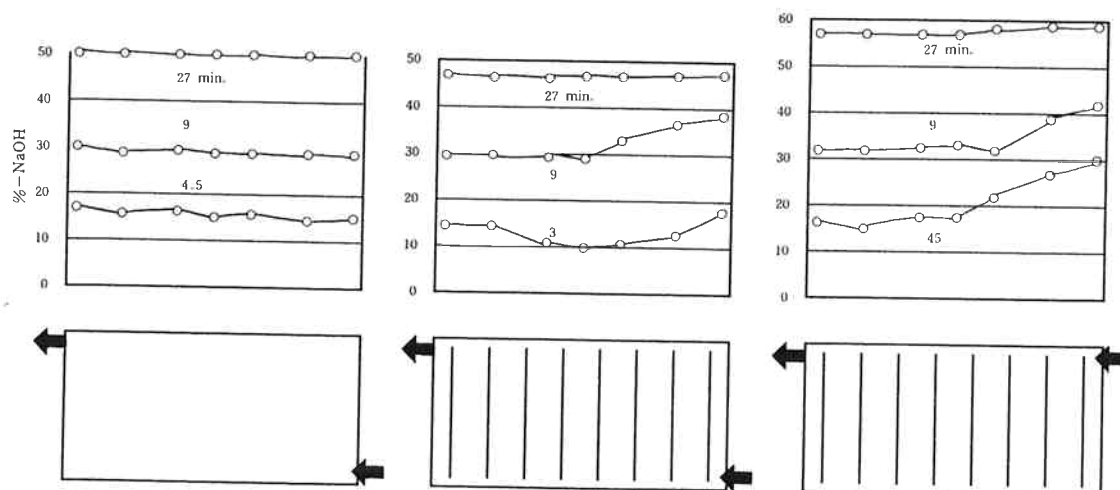


Fig. 4 透明プラスチック函を用いた模擬電解槽における幅方向の%-NaOH 分布。下段の図中の矢印は給排液の場所を示す。

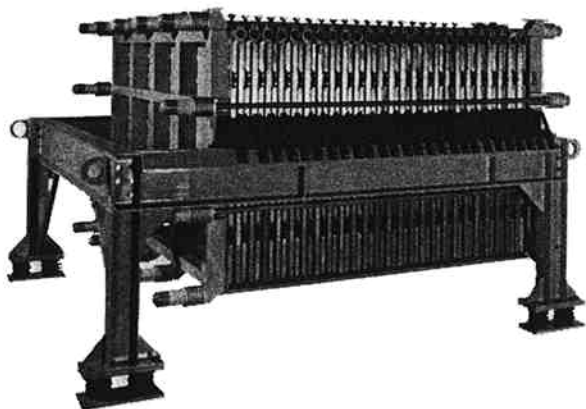


Fig. 5 TMB-B-325 型電解槽の俯瞰図

〔3〕 運転思想

電解槽を取り巻く周辺機器—特に整流器—が絡む。要は、入切電や負荷変動に容易に追随することである。

IM法の場合、機械的強度に劣る膜の取り替え等を考慮すれば、その種の作業が簡単かつ安全に短時間になされ、計画生産に支障をきたさない、つまり生産性の高い電解槽でなければならない。

斯様な条件を満足する電解槽は、簡単な構造で且つ軽量でなければならない。当社は電解槽本体には特殊な機能を持たせないようにし、また両極液の仕切り板、フレーム、及び導電リブを組み合わせた柔構造とすることにより軽量化を行なった。その結果、運転の単位に大幅な選択が可能となり、いかなる生産規模のプラントにも対応できるようになった¹²⁾¹³⁾。

Fig. 5 に当社の標準的複極式電解槽 TMB-B-325型の俯瞰図を示す。電流密度 3 kA/m^2 で 250 t-NaOH/月 の

能力を持ち、端子電圧は活性陰極装着で 75 volt 、活性陰極未装着で 80 volt 、電流効率は 95% である。

3. 全工程概要

Fig. 6 にフロー概略図を示す。電解工程を出た塩水は淡塩水工程で脱塩素処理により遊離塩素をゼロにした後、原塩溶解槽に入る。沈澱槽を経て、サンドフィルターまでの塩水一次精製工程は従来の水銀法や隔膜法と基本的に変わらない。これから先を塩水二次精製工程と称し、精密ろ過器により固型分を除去し、次に溶解している不純物イオン Ca^{++} 、 Mg^{++} 、等をキレート樹脂塔で除去する。二次精製塩水の管理値は 50 ppb-Ca 以下である。付言するが、この管理のためにイオンクロマト使用の比色法による Ca 自動分析計が当社分析研究員によって開発された¹⁴⁾。

発生ガス—塩素ガスと水素ガス—は、従来の水銀法や隔膜法の場合と同じく、それぞれの処理工程を経て製品ガスとなる。

電解工程を出たカセイソーダ水溶液は蒸発缶にて 48% の濃度にする。

4. あとがき

IM法食塩電解技術の基本は電気化学である。従って、技術各論の理解は電気化学なしではあり得ない。本件の技術開発に際しては、絶えず電気化学を軸として体系化を試みてきたつもりである。

全工程を網羅した本件の技術開発は、当事者の努力は勿論のこと数多くの人々の有形・無形の支援によってな

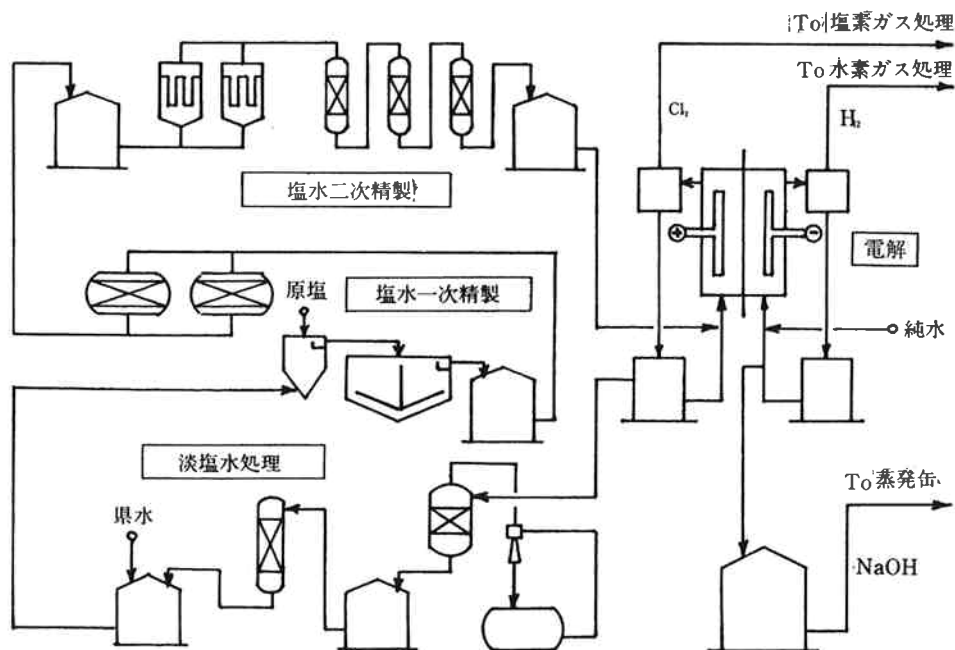


Fig. 6 フロー概略図

された。本稿を終えるにあたり、当事者を代表して厚く感謝する次第である。

文 献

- 1) アンリ・ベルナール・ベール (ヘムノール社); 特許公告46-21884, 48-3954
- 2) E.I. du Pont de Nemours & Co.(Inc.); a meeting of the American Institute of Chemical Engineers in Atlanta (February, 1970).
- 3) 清田 徹, 高橋堅二, 浅海俊一, 清水明彦; 特許公告60-9053
清田 徹, 高橋堅二; 特許公開56-95925
梅本照雄, 朱山秀雄; 特許公開57-94023
- 4) 清田 徹, 朱山秀雄, 大貝理治; 特許公開58-176223
大貝理治; 特許公開59-86677
大貝理治; 特許公開59-89323
大貝理治; 特許公開59-89329
- 5) 清田 徹, 折坂克則, 朱山秀雄; 特許公開58-83030
折坂克則, 清田 徹, 朱山秀雄; 特許公開58-87283
清田 徹, 朱山秀雄, 大貝理治, 折坂克則, 中川 修; 特許公開58-104189
- 中川 修, 折坂克則, 清田 徹; 特許公開58-176222
清田 徹, 折坂克則, 朱山秀雄; 特許公開59-22930
- 6) 西沢茂郎, 佐藤孝男; 特許公開57-174477
高橋堅二, 赤沢道博, 佐藤孝男, 竹重浩佑; 特許公開58-42778
- 7) 毛利 隆, 吉田節夫; 特許公開58-210185
佐藤孝男, 毛利 隆, 村上正樹, 川寄信弘; 特許出願58-143774
- 8) 赤沢道博, 川寄信弘; 特許出願58-99452
- 9) C. W. Tobias; J. Electrochem. Soc., vol. 106, no. 9, 835 (1959)
- 10) 榊 孝, 杉森正敏, 伊原義尚; 特許公開59-17028
伊原義尚, 榊 孝, 佐藤孝男, 国広好幸; 特許出願58-194202
- 11) 高橋堅二, 赤沢道博; 特許出願58-245527
- 12) 川寄信弘, 矢守勝二; 第7回ソーダ工業技術討論会, 京都(昭58, 11月)
- 13) 川寄信弘, 村上正樹, 赤沢道博, 佐藤孝男; 第8回ソーダ工業技術討論会, 京都(昭59, 11月)
- 14) 桐栄純一, 国広好幸; 第95回ソーダ工業会西部地区技術小委員会, 山口県新南陽市(昭59, 6月)